東北農業研究（Tohoku Agric. Res.）39, 143－144（1986）

過塩素酸・硫酸加熱分解，フローインジェクション分析法による畑土壌中の全窒素の迅速定量

中島秀治・市来秀夫
（東北農業試験場）

Rapid Method of Determination Total N in the Farm Soils by $HClO_4$・H_2SO_4 Digestion-Flow Injection Analysis

Hideharu NAKAJIMA and Hideo ICHIKI
（Tohoku National Agricultural Experiment Station）

1 はじめに

現在，畑土壌中の全窒素定量は，ケルダール分解・蒸留法[2]が主流である。この方法は熟練を必要として，迅速定量法とはいいがたく，また，分析方法の普及で分解剤の環境汚染が心配される。

そこで市販ホットプレート及び50mℓ三角フラスコに小形沪斗をかぶせて，0.5～1gを採り硫酸3mℓ，過塩素酸1滴を加え加熱分解（約1時間）[1]し，フローインジェクション分析法[3]FIAで定量し分析精度及び正確さを検討した。

2 試験方法

(1) 供試土壌：図表中にしめした。

(2) 装置：Tecator FIA 分析装置一式（透過膜利用）島津 Libror ED-200型電子天秤及び市販ホットプレート（約250℃まで上昇可能なもの）

(3) 試薬液の調製：①空試験液（C_1）；1ℓビーカーに水約500mℓを採り，特級硫酸（H_2SO_4）60mℓを加え溶解した後，水を加えてメスシリンダーで1ℓとして用いた。②水酸化ナトリウム液（R1）；特級水酸化ナトリウム（NaOH）80gを水に溶解し，水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。③指示薬（R2）；1ℓビーカーにホウ酸・ブロムクレゾールグリーン・メチルレッド指示薬（Tecator 5000-0295）0.1g及び特級リン酸二水素一ナトリウム（NaH_2PO_4・H_2O）0.4gを採り水を加えて溶解した後，メスシリンダーで1ℓとして用いた，④標準液；特級塩化アンモニウム（NH_4Cl）3.819gを正確に1000mℓ定容フラスコに採り，水を加えて溶解し，標線まで水を加えて定容とした。（N 1mg/mℓ）。使用の都度正確に希釈に際し液量100mℓにつき6mℓの比率で濃硫酸を添加して調製した。

(4) 分析操作：①試料液の調製；予め重量測定した50mℓ三角フラスコに風乾土（2mm全通）0.50gあるいは湿潤土（約5mm全通）1.0gを採り，水0.5～1mℓ添加し数分間放置し，次いで濃硫酸［H_2SO_4］約3mℓを加え5～30分間放置する。過塩素酸［$HClO_4$］0.1～0.5mℓ添加する。直径3cm沪斗をかぶせて熱板上にて約130℃-5～10分間加熱，次いで約200℃-40～50分間加熱する。白濁化すれば分解終了。しかし有機物の着色が強い場合は放冷後過塩素酸を再度滴下し加熱する。全加熱時間が約60分以内となるよう加熱温度及び過塩素酸添加量を調整する。放冷後，沪斗上から突沸に注意しながら水約10～30mℓ添加し，沪斗を洗浄し電子天秤を用い試料液量を正確に50.0gとした。良く混合し上登液を試料液とした。②定量；使用したFIA流路系は図1に示した。試料液採量及び計器類の調整は，Tecator FIA 装置の取扱説明書に従い，測定の都度，最適条件を求めて測定条件とした。
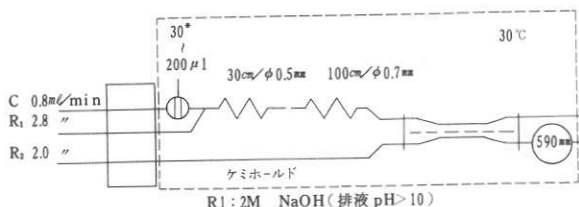
図1 FIA流路系図

注．C：0.5g→50mℓ（試料液）
R2：アンモニア指示薬
＊：試料液採取量

表1 各種土壌中の全窒素定量結果（乾土N mg/100g）

No.	土壌名	採土位置	本法		手動方式
1	暗赤色土	作土	110	(65)	170
2	赤色土	下層	34.0	(57)	60
3	黄色土	〃	33.8	(60)	56
4	灰色低地土	〃	80.4	(91)	87.9
5	黒ボク土	表層	369	(88)	418
6	〃	〃	124	(75)	166
7	〃	下層	203	(66)	309
8	砂丘未熟土	表層	4.44	(16)	27
9	泥炭土	下層	1700	(92)	1840

注．＊採土地，No.1，2：沖縄県石垣市，No.3：愛知県豊橋市，No.4：埼玉県川越市，No.5：茨城県谷田部町，No.6：埼玉県北本市，No.7：東京都北区西ケ原，No.8：千葉県大網白里町，No.9：宮城県岩沼市
本法：$HClO_4$・H_2SO_4分解－FIA法，
手動方式：ケルダール分解－蒸溜法
手動＝1.065×本法＋33.5，r＝0.999
（ ）は手動方式を100とした場合の値

3 結果

(1) 各種土壌中の窒素定量：表に示したように手動方式と本法を比較すると相関はr＝0.999**と極めて高く，回帰

係数は1.07とよく一致する。しかし回帰定数は33.5mgN／100g乾土と手動方式が高めの片寄りを示した。

表2　分析精度　（乾土N mg/100g）

精度	沖積土		花崗岩質土		酸性火山灰土		中性火山灰土		厩肥	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
X	122	156	57.2	74.3	332	413	611	777	2140	2500
Sx	3.9	5.0	2.2	7.3	7.2	14	33	14	103	161
CV%	3.2	3.3	3.9	9.8	2.1	3.4	5.4	1.8	4.8	6.4

注．供試土壌：厨川人工圃場（1985年5月5日採土），n＝5
分析法，A：$HClO_4$・H_2SO_4分解・FIA法，
B：ケルダール分解・蒸留法

(2) 分析精度：　表2に示したように両方法とも差があるとは言えなかった。しかし正確さは，r＝0.9997**，回帰係数1.16，回帰定数26.8mgN／100gと本法が低い片寄りを示した。

(3) 厩肥添加による回収実験結果：表3に示したように，中性及び酸性火山灰土壌101～114％，沖積土壌87～109％，花崗岩質土壌83～97％で平均100±11％の回収率となった。

(4) 分析の正確さ：図2に示したように畑土壌62点を用いて，本法と手動方式の相関を求めた。相関はr＝0 976**，回帰係数0.972とまずまずの結果であるが，回帰定数はやはり45.9mgN／100g乾土と本法が低い片寄りを示した。

表3　厩肥添加による窒素の回収試験　（乾土N mg/100g）

処理	沖積土 実測値A	沖積土 理論値B	沖積土 回収率C	花崗岩質土 実測値A	花崗岩質土 理論値B	花崗岩質土 回収率C	酸性火山灰土 実測値A	酸性火山灰土 理論値B	酸性火山灰土 回収率C	中性火山灰土 実測値A	中性火山灰土 理論値B	中性火山灰土 回収率C
1：1	1230	1130	109	1070	1100	97.3	1410	1240	114	1540	1380	112
1：2	699	795	87.9	649	751	86.4	1010	935	108	1140	1120	102
1：3	543	627	86.6	523	578	90.5	788	784	101	1120	993	113
1：4	471	526	89.5	394	474	83.1	733	694	106	1000	917	109
1：5	425	458	92.8	365	404	90.3	662	633	105	986	866	114

注．　処理区＝厩肥：土壌，回収率A÷B×100＝C。
処理方法，重量比で試料を混合し，水分80～100％添加後3週間放置してから定量。
厩肥2140mgN／100g，沖積土122mg，花崗岩質土57.2mg，酸性火山灰土332mg，中性火山灰土611mg。
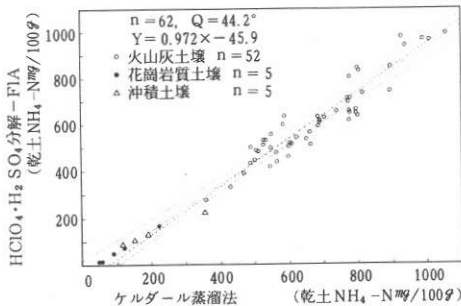
図2　本法と手動方式の相関

4　まとめ

本法は，手動方式に比較して，定量操作，定量容器類の使用量，定量用試薬，分析所要時間など，共に半減し，小規模実験室などの現場での迅速定量分析法としては十分機能するものと思われる。しかし手動方法と比較すると，回帰定数が低い欠点を本法は持っている。

引用文献

1) 中国科学院南京土壌研究所．1977．土壌全氣的測定．土壌理化分析．p．67－68．

2) 農林水産省農蚕園芸局農産課編．1979．全窒素．土壌環境基礎調査における土壌，水質及び作物体分析法．p.61-66.

3) Růžička，J；Hansen，E．H．1983．フローインジェクション分析法（石橋信彦，与座範政訳）．化学同人社．p．1－216．